

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT APPLICATION TRANSMITTAL LETTER
(Large Entity)

Docket No.
TSL1593

TO THE ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

Transmitted herewith for filing under 35 U.S.C. 111 and 37 C.F.R. 1.53 is the patent application of:

Hideki Kobayashi; Toru Masatomi

For: **FLUORINE-CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE, DISPERSIBILITY-IMPROVING AGENT FOR FLUOROCARBON RESIN POWDERS, AND ORGANIC RESIN COMPOSITION**

Enclosed are:

- ☐ Certificate of Mailing with Express Mail Mailing Label No.
- ☒ Two (2) sheets of drawings.
- ☒ A certified copy of a JP11/363069(1999) application.
- ☒ Declaration ☒ Signed. ☐ Unsigned.
- ☒ Power of Attorney
- ☒ Information Disclosure Statement
- ☐ Preliminary Amendment
- ☒ Other: Recordation; Assignment

CLAIMS AS FILED

| For | #Filed | #Allowed | #Extra | Rate | Fee |
|--|--------|----------|--------|-----------|----------|
| Total Claims | 12 | - 20 = | 0 | x \$18.00 | \$0.00 |
| Indep. Claims | 3 | - 3 = | 0 | x \$80.00 | \$0.00 |
| Multiple Dependent Claims (check if applicable) <input type="checkbox"/> | | | | | \$0.00 |
| BASIC FEE | | | | | \$710.00 |
| TOTAL FILING FEE | | | | | \$710.00 |

- ☐ A check in the amount of _____ to cover the filing fee is enclosed.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. 04-1520 as described below. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
 - ☐ Charge the amount of _____ as filing fee.
 - ☒ Credit any overpayment.
 - ☒ Charge any additional filing fees required under 37 C.F.R. 1.16 and 1.17.
 - ☐ Charge the issue fee set in 37 C.F.R. 1.18 at the mailing of the Notice of Allowance, pursuant to 37 C.F.R. 1.311(b).

Dated:

11/28/00

Charles R. Richard (46, 187)

Signature

Charles R. Richard, Reg. No. 46,187
Dow Corning Corporation
Intellectual Property Dept. - Mail CO1232
2200 W. Salzburg Road
P. O. Box 994
Midland, MI 48686-0994

☒ Payment of \$710.00 filing fee is authorized by credit card on enclosed PTO Form-2038.

cc:

Phone: (517) 496-8547

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第363069号

出 願 人

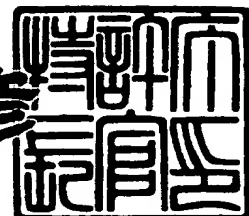
Applicant (s):

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3019305

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001593

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08G 77/24

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 コハヤシデキ

【氏名】 小林 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 マサミ トキ

【氏名】 正富 亨

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 飯 塚 公 二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

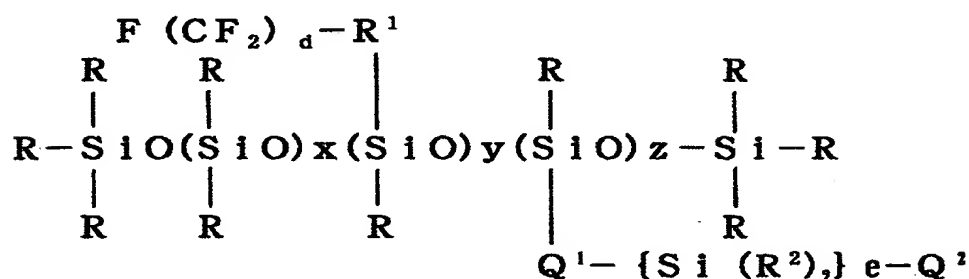
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素オルガノポリシロキサン、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤および有機樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：

【化 1】



(式中、Rは炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に＝COないし－COO－が挿入された基であり、R²は炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、Q¹は炭素数1～10のアルキレン基であり、Q²は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。xは0以上の整数であり、yは1以上の整数であり、zは1以上の整数であり、dは3以上18以下の整数であり、eは0か1である。)で表される含フッ素オルガノポリシロキサン。

【請求項2】 eが0である請求項1記載の含フッ素オルガノポリシロキサンからなることを特徴とする、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤。

【請求項3】 $x + y + z$ が5以上である、請求項2記載のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤。

【請求項4】 請求項2または請求項3に記載の分散性向上剤をフッ素樹脂粉末と共に有機樹脂に含有させてなる有機樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は含フッ素オルガノポリシロキサン、フッ素樹脂粉末の分散性向上剤お

よび有機樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリテトラフルオロエチレン粉末等のフッ素樹脂粉末を有機樹脂に配合して、その物理特性を向上させる方法は知られていた。例えば、特開平 9 - 2 8 6 9 1 1 号公報には、ポリカーボネート樹脂にフィブリル型ポリテトラフルオロエチレン粉末を含有させ、耐衝撃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得る方法が提案されている。しかし、一般に、フッ素樹脂粉末は表面張力が低く、これを表面張力の高い有機樹脂へ均一に分散させることは難しかった。そのため、フッ素樹脂粉末を有機樹脂に均一に分散させる方法の出現が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解消するため鋭意検討した結果、従来知られていなかった化学構造を有する新規な含フッ素オルガノポリシロキサンを見出し、これを、フッ素樹脂粉末と共に有機樹脂中に分散させれば上記問題点は解消されることを見出して本発明に到達した。

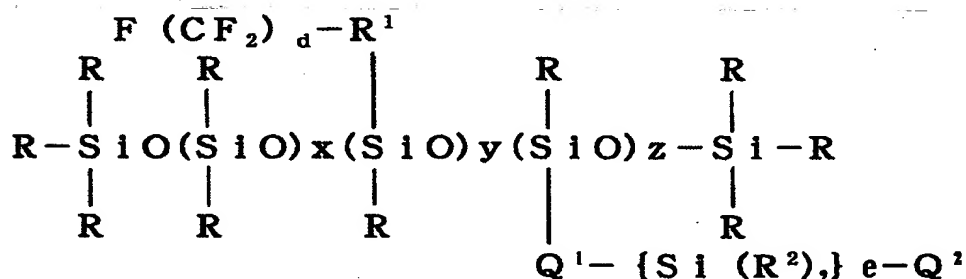
即ち、本発明の目的は新規な含フッ素オルガノポリシロキサンを提供することにある、また、有機樹脂への分散性向上剤を提供することにある、また、このようなフッ素樹脂粉末の分散性向上剤を含有し、均質で透明性を有し、表面潤滑性に優れた皮膜を形成する有機樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決する手段】

本発明は、一般式：

【化 2】



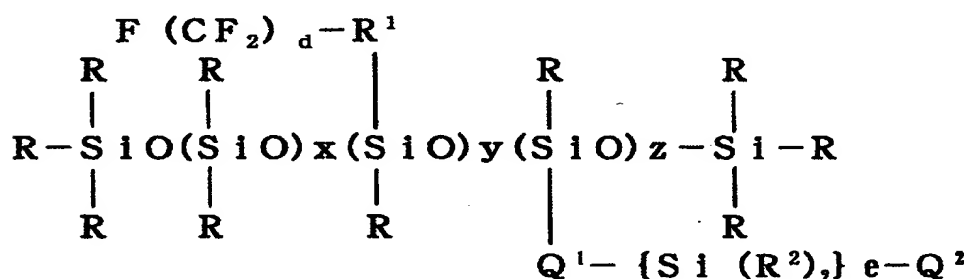
(式中、Rは炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に＝COないし－COO－が挿入された基であり、R²は炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、Q¹は炭素数1～10のアルキレン基であり、Q²は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。xは0以上の整数であり、yは1以上の整数であり、zは1以上の整数であり、dは3以上の18以下の整数であり、eは0か1である。)で表される含フッ素オルガノポリシロキサン、該含フッ素オルガノポリシロキサンにおいてeが0である含フッ素オルガノポリシロキサンであることを特徴とするフッ素樹脂粉末の分散性向上剤、および該分散剤を含有してなる有機樹脂組成物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

これを説明するに、本発明の含フッ素オルガノポリシロキサンは、

【化3】



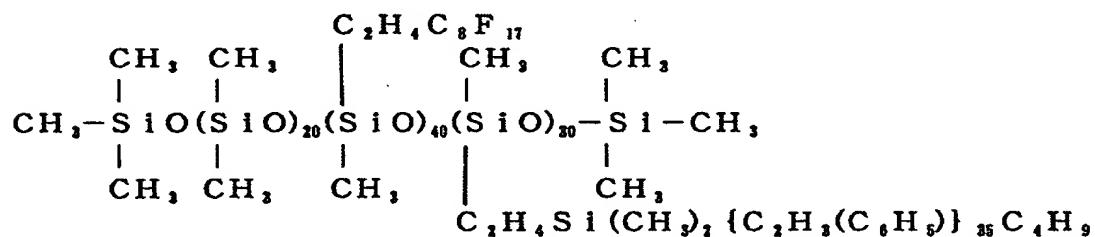
で表される。上式中、Rは炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-ヘチルヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、ナフチル基などのアリアル基が例示され、ハロゲン原子置換一価炭化水素基としては、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、ジフルオロモノクロロプロピル基などの置換アルキル基が例示される。R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に=COないし-COO-が挿入された基であり、アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基が好適であ

り、 R^1 のアルキレンオキシアルキレン基としては、エチレンオキシエチレン基、エチレンオキシプロピレン基、プロピレンオキシプロピレン基が例示される。 R^2 は炭素数1～10の一価炭化水素基またはハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；これらの基の水素原子の一部がフッ素原子もしくは塩素原子で置換された基が例示される。 Q^1 は炭素数1～10のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基、ヘキシレン基が例示され、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖である。末端封鎖基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル等のアルキル基やフェニル基が例示される。 x は0以上の整数であり、 y は1以上の整数であり、 z は1以上の整数であり、 d は3以上の18以下の整数であり、 e は0か1である。

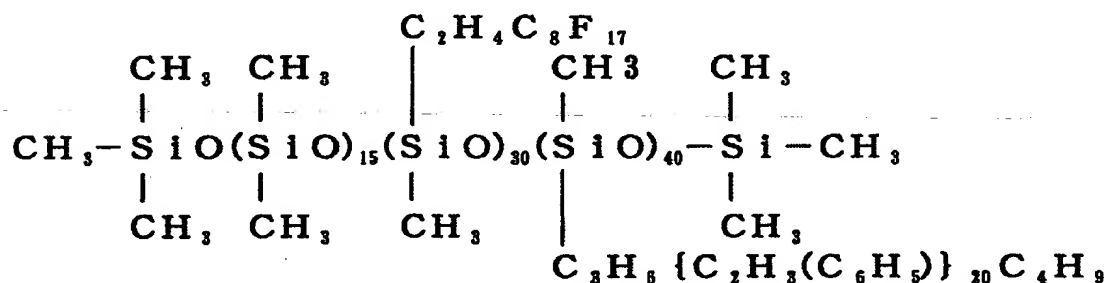
【0006】

このような含フッ素オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式で示される化合物が例示される。

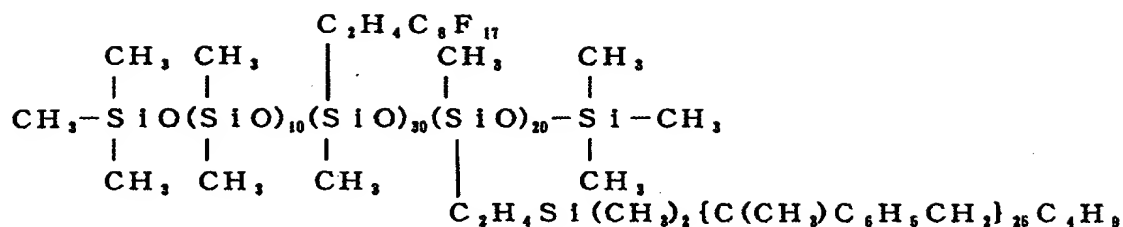
【化4】



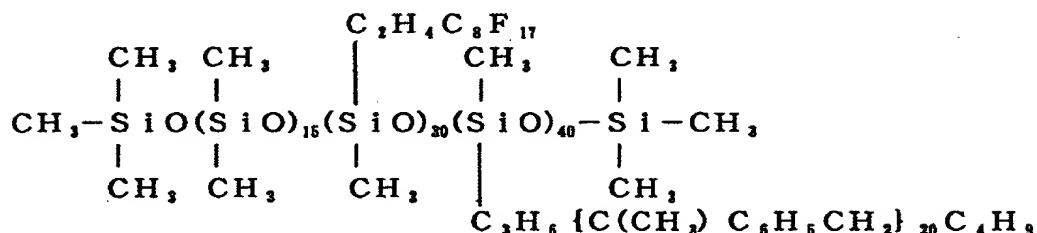
【化5】



【化 6】



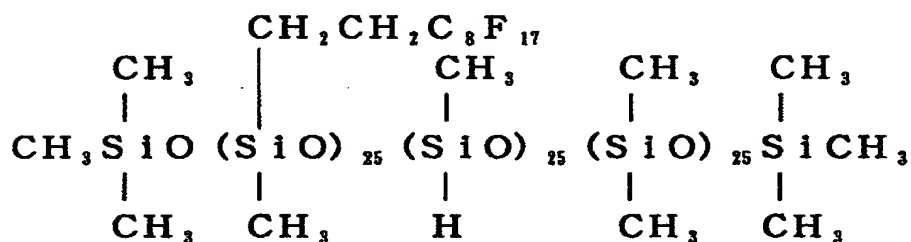
【化 7】



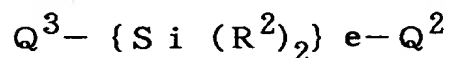
【0007】

このような含フッ素オルガノポリシロキサンは、例えば、一般式：

【化 8】



で示されるポリシロキサンに、例えば、式；



(式中、 R^2 と Q^2 と e は前記したものと同様であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖であり、 Q^3 は炭素数1～10のアルケニル基である。ここで、 Q^3 としてはビニル基、プロペニル基、ブテニル基が例示され、末端封鎖基としてはメチル基、エチル基、プロピル基ブチル基等のアルキル基が例示される。)で表される化合物とを、塩化白金酸等のヒドロシリル化触媒の存在下に付加反応させることにより製造することができる。

【 0 0 0 8 】

本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤は、前記した本発明の含フッ素オルガノポリシロキサンにおいて、eが0であるものである。このようなフッ素樹脂粉末の分散性向上剤である含フッ素オルガノポリシロキサンの分子量は、1,000～100万の範囲内にあることが好ましく、1万～10万の範囲内にあることがより好ましい。また、この含フッ素オルガノポリシロキサン中のフッ素原子の含有量は1～70重%が好ましく、5～50重量%がさらに好ましい。フッ素原子の含有量が1重量%未満ではフッ素樹脂粉末の分散安定機能が必ずしも十分に発揮できず、70重量%を越えると有機樹脂との相溶性が低下してくる。

【 0 0 0 9 】

以上のような本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤は、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散性を向上させ、その分散性を安定化させるので、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散性向上剤として有用である。この場合、本成分の配合量は、通常、有機樹脂に分散させるフッ素樹脂粉末100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内である。

【 0 0 1 0 】

本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤が、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散性を向上させる理由は明確でないが、本発明の含フッ素オルガノポリシロキサンのフッ素原子含有有機基がフッ素樹脂粉末への相溶性を示し、またポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖が有機樹脂への親和性を示し、加えて、オルガノシロキサン主鎖が柔軟性に富んでいるため、フッ素樹脂粉末の有機樹脂への分散を促進するとともに、フッ素樹脂粉末の凝集を防ぐ働きをしているためと考えられる。

【 0 0 1 1 】

本発明の有機樹脂組成物は、上記のような本発明のフッ素樹脂粉末分散性向上剤をフッ素樹脂粉体と共に有機樹脂に含有させてなるものである。これを説明すると、このフッ素樹脂粉末分散性向上剤の含有量は、通常、フッ素樹脂粉末100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内である。この組成物に使用されるフッ素樹脂粉末としては、四フッ化エチレン樹脂粉末、三フッ化塩化エチレン

樹脂粉末、四フッ化エチレン六フッ化エチレンプロピレン樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末、フッ化ビリニデン樹脂粉末、二フッ化二塩化エチレン樹脂粉末等が例示される。このようなフッ素樹脂粉末の含有量は有機樹脂 100 重量部に対して 0.01～60 重量部の範囲内であることが好ましい。

【0012】

有機樹脂としては、ビスフェノール A 型あるいはビスフェノール Z 型のポリカーボネート樹脂、その他のポリカーボネート樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸エステルとスチレンとの共重合体樹脂、シロキサン架橋アクリル樹脂、有機ケイ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルフォン樹脂などが例示され、それらを単独で用いても複数の樹脂を用いてもよい。

【0013】

本発明の有機樹脂組成物は、上記本発明のフッ素樹脂粉末の分散性向上剤とフッ素樹脂粉末と有機樹脂とを混合することによって容易に製造できる。このような成分を混合して本発明の有機樹脂組成物を製造するための装置としては、ウルトラディスパーサー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザー、超音波分散機、ヘンセルミキサー、ニーダーミキサー、連続混練押出機等の混合装置が例示される。尚、本発明の有機樹脂組成物には、顔料、充填剤、酸化防止剤、耐熱剤、耐候性向上剤、離型剤、難燃剤等を含有させてもよい。

【0014】

【実施例】

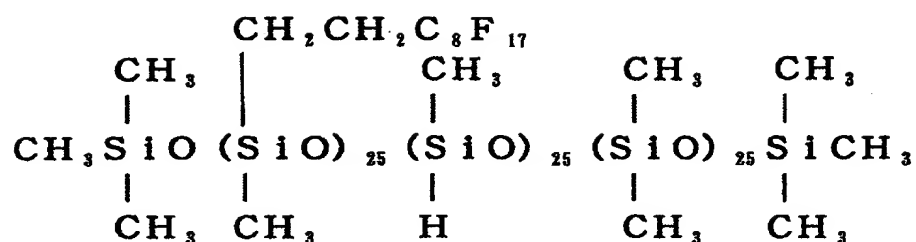
次に本発明を実施例にて詳細に説明する。実施例中、部とあるのは重量部を意味する。尚、実施例中、有機樹脂中に分散したフッ素樹脂粉末の平均粒径の測定には、粒子径測定装置（COULTER ELECTRONICS INC. 製、CUOLTER MODEL N4 MD）を用いた。

【0015】

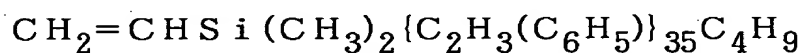
【実施例 1】

フラスコに、平均組成式：

【化 9】

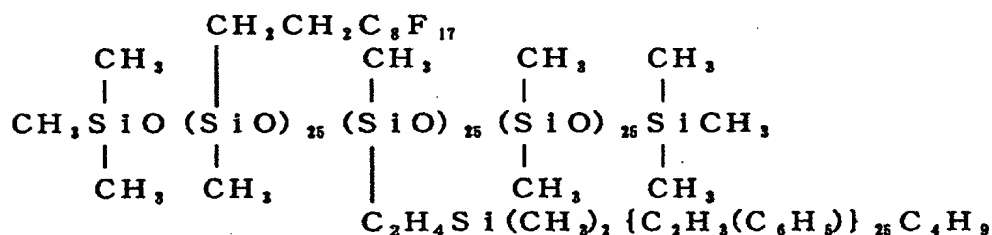


で表されるポリオルガノシロキサン（以下、P1という）3.23 g、塩化白金酸 20 ppm（5%イソプロピルアルコール溶液）、式（1）：



で示されるポリスチレン 18.9 g および m-キシレンヘキサフルオライド 80 g を加え、徐々に加熱した。さらに 80℃ の温度で 6 時間反応を続けた。次いで、140℃ で 20 Torr まで減圧して、有機溶媒や低沸点成分を除去した。このようにして得られた反応生成物を、 ^{29}Si -NMR、 ^{13}C -NMR、および FT-IR により分析したところ、この反応生成物は、次の平均組成式で示される含フッ素オルガノポリシロキサン（以下、P2 という。）であることが判明した。このものは、白色の固体であった。

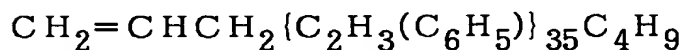
【化 10】



【0016】

【実施例 2】

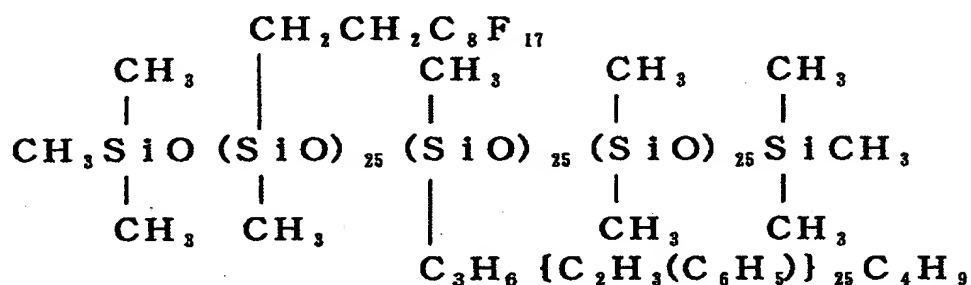
実施例 1 において、式（1）で示されるポリスチレン 18.9 g の代わりに、式（2）：



で示されるポリスチレン 18.7 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、次の平均組成式で示される含フッ素オルガノポリシロキサン（以下、P3 という。）

を得た。このものは、白色の固体であった。

【化 1 1】



【0 0 1 7】

【实施例 3】

ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学株式会社製、商品名Z200）10部をクロロベンゼン100部に溶解した。この溶液にテトラフルオロエチレン樹脂粉末（ダイキン工業株式会社製、商品名 ルブロンL-2、一次粒子径5 μm 、二次粒子径0.3 μm ）1部と、実施例2で得られた含フッ素オルガノポリシロキサン（P3）0.1部を添加してよく振り混ぜた。この混合物をマイクロフルイダイザー（みづほ工業株式会社製 M-110Y型）を使用して、10000 p s i の条件下、1回通して混合したところ、均一な分散溶液が得られた。この分散液をガラス瓶に入れて、10分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。この分散溶液中の分散粒子（テトラフルオロエチレン樹脂粉末）の粒子径を測定したところ、平均粒径は160 n mであった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオーブン中で乾燥させたところ、均一な透明皮膜が得られた。これらの測定結果を表1に示した。

【0 0 1 8】

【实施例 4】

実施例 3 において、含フッ素オルガノポリシロキサン (P 3) の添加量を 0.2 部とした以外は実施例 3 と同様にして分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、10 分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離は認められなかった。この分散溶液中の分散粒子 (テトラフルオロエチレン樹脂粉末) の粒子径を測定したところ平均粒径は 170 nm であった。この溶液をスライドガラスへ塗布しオーブン中で乾燥させたところ、均一な透明皮

膜が得られた。これらの測定結果を表 1 に示した。

【 0 0 1 9 】

【比較例 1】

実施例 3 において、含フッ素オルガノポリシロキサン（P 3）を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にしてポリカーボネート樹脂の分散液を調製した。この分散液をガラス瓶にいれ、1-0 分間放置した後、その外観を肉眼にて観察したところ、液層と沈殿層の分離が認められた。分散液中の分散粒子の粒径を測定したところ平均粒径は 1 2 7 0 n m であった。またこの溶液をスライドガラスへ塗布しオープン中で乾燥させたところ、不均一な白濁皮膜が得られた。これらの測定結果を表 1 に併記した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

| | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|---------------|-------|-------|---------|
| 分散状態 | 良好 | 良好 | 不良 |
| 液層と沈殿層 の分離 | なし | なし | あり |
| 平均粒径 (nm) | 1 6 0 | 1 7 0 | 1 2 7 0 |
| 皮膜の状態 | 均一 | 均一 | 不均一 |

【 0 0 2 1 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は実施例 1 で得られた含フッ素オルガノポリシロキサンの F T - I R スペクトルチャートである。

【図 2】 図 2 は実施例 1 で得られた含フッ素オルガノポリシロキサンの¹³C - NMR のスペクトルチャートである。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

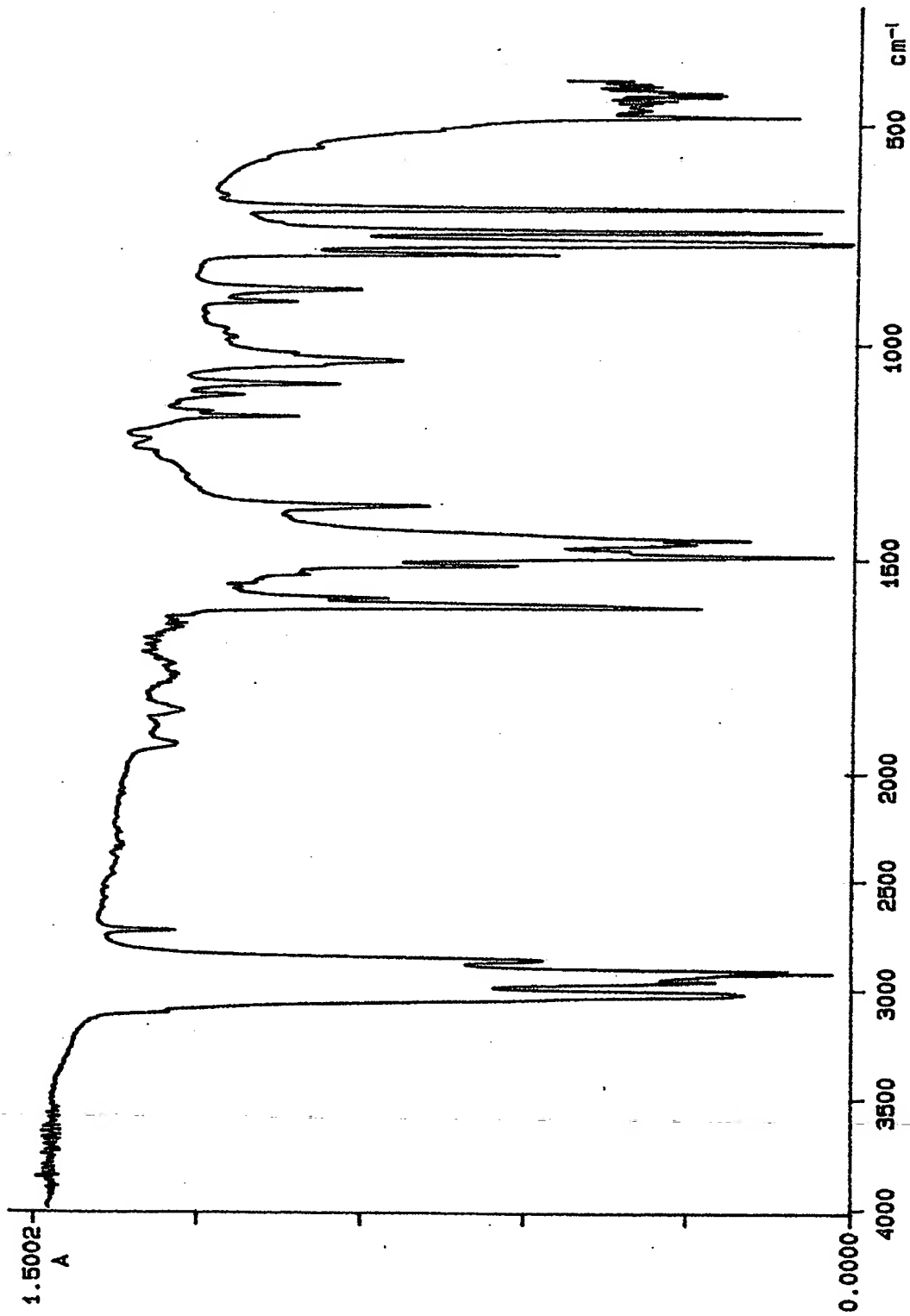
本発明の含フッ素オルガノポリシロキサンは新規化合物である。また、本発明のフッ素樹脂分散性向上剤は、これをフッ素樹脂粉末と共に有機樹脂に含有させれ

ば、フッ素樹脂粉末が有機樹脂中に均一に分散するという特徴を有する。また、本発明の有機樹脂組成物は、均質で透明性を有し表面潤滑性に優れた皮膜を形成するという特徴を有する。

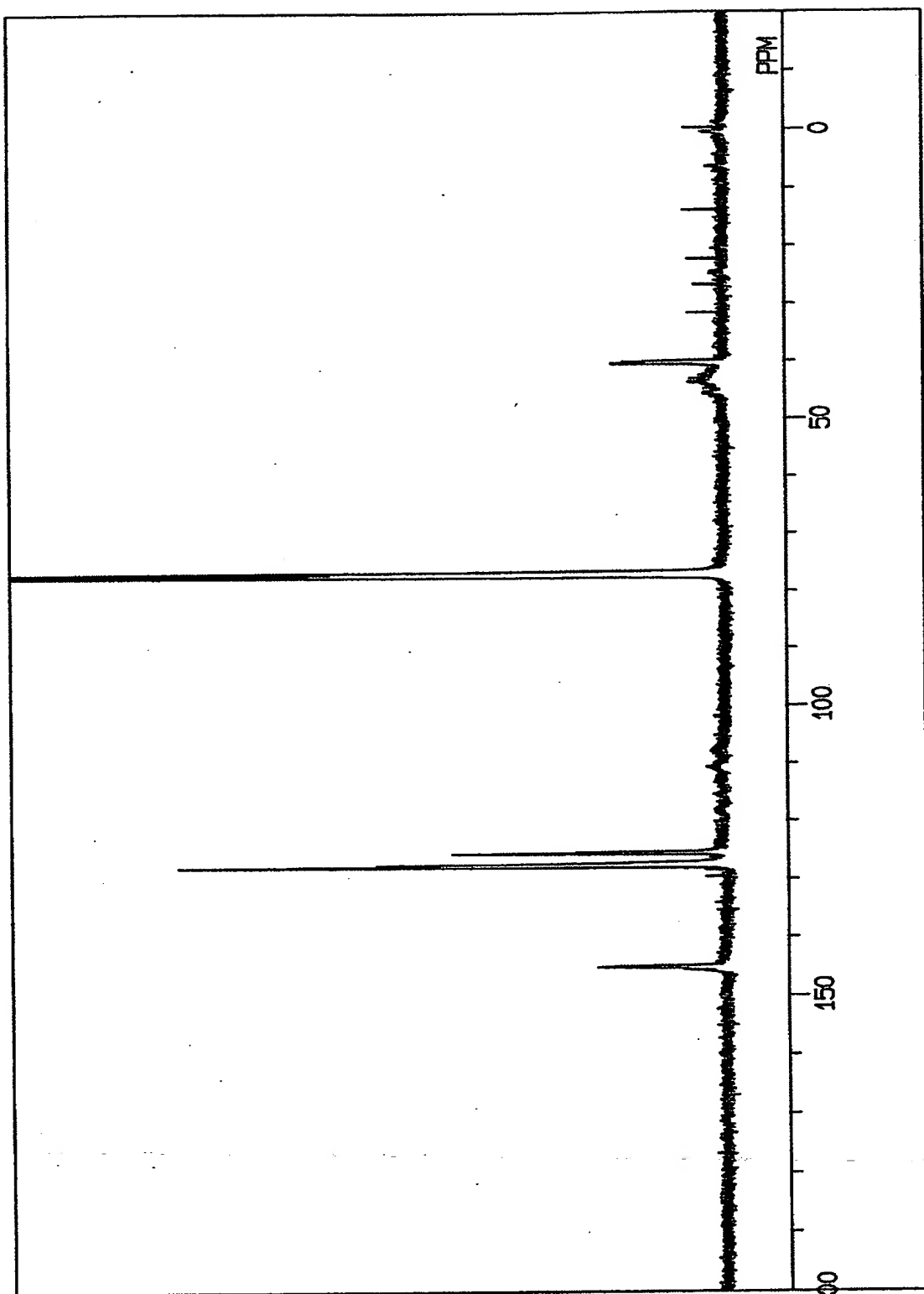
【書類名】

図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な含フッ素オルガノポリシロキサン、フッ素樹脂粉末を有機樹脂に均一に分散させることができるフッ素樹脂粉末の分散性向上剤およびこのようなフッ素樹脂粉末の分散性向上剤を含有し、均質で透明性を有し表面潤滑性に優れた皮膜を形成する有機樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 分子中に、フッ素原子含有有機基と、式： $-Q^1-\{Si(R^2)_2\}_e-Q^2$ （式中、 Q^1 は炭素数1～10のアルキレン基であり、 Q^2 は末端が封鎖された重合度3以上のポリスチレン鎖またはポリメチルスチレン鎖であり、 R^2 は非置換もしくはハロゲン原子置換の一価炭化水素基であり、 e は0か1である。）で表される基を有する含フッ素オルガノポリシロキサン、該含フッ素オルガノポリシロキサンにおいて e が0である含フッ素オルガノポリシロキサンであることを特徴とするフッ素樹脂粉末の分散性向上剤、およびフッ素樹脂粉末と該分散剤を含有してなる有機樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第363069号 |
| 受付番号 | 59901247601 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 市川 勉 7644 |
| 作成日 | 平成12年 1月 4日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成11年12月21日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社